

Изобретение относится к технологии получения сверхпроводящих материалов, которые могут использоваться для изготовления керамики, монокристаллов, проводов или пленок со сверхпроводящими свойствами при температуре выше температуры жидкого азота.

Известные в настоящее время способы получения сверхпроводников для указанных целей предусматривают получение стехиометрической тщательно гомогенизированной смеси оксидов или их предшественников. Для получения смеси используют оксиды или их комбинации с пероксидами, гидроксидами или соединения, которые при нагревании превращаются в оксиды (ацетаты, алколяты, оксалаты и др.). Приготовленную смесь прокачивают при 80-1100°C в течение 2-24 ч, медленно охлаждают до 400-500°C, затем охлаждают до комнатной температуры, после чего продукт измельчают и указанные операции термообработки повторяют несколько раз.

Известные способы имеют существенный недостаток, обусловленный тем, что получаемый продукт содержит от 5 до 15% посторонних фаз, которые не удаляются даже при многократном измельчении и термообработке.

Посторонние фазы оказывают вредное влияние на свойства изделий из высокотемпературных сверхпроводников. Наиболее отрицательное влияние на критическую плотность тока оказывает присутствие фазы BaCuO_2 [1].

Более прогрессивным и наиболее близким к заявляемому способу по достигаемому результату является способ, описанный в патенте, согласно которому авторы предлагают спекание смеси, помещенной в физически и химически замкнутый объем, осуществлять под избыточным давлением кислорода, образующегося за счет термического разложения пероксида бария. Для химической защиты от материала контейнера оксидную смесь покрывают оболочкой из защитного слоя, соответствующего по составу сверхпроводящей фазе [2].

Данный способ воспроизведен нами в лабораторных условиях. Полученный продукт имеет следующие выходные данные: содержащиеся фазы карбоната бария - 1,5%, купрата бария - 2%, фазы "123" - 95%, индекс при кислороде - 6,93, ширина перехода на сверхпроводящее состояние - 3°K, плотность критического тока - 190 A/мм².

Недостатками приведенного способа является то, что:

- в созданных условиях пероксид бария полностью разлагается с выделением газообразного кислорода при нагревании исходной смеси до достижения температуры 800°C, а синтез продукта (тетрафазы) происходит при 940°C, когда в объеме порошковой смеси кислород уже не выделяется. Следовательно, фазовая однородность конечного продукта определяется весьма малой скоростью диффузионных процессов в твердом веществе и поэтому продукт содержит посторонние фазы;

- повышенное давление кислорода влияет на равновесие тетра-орто фаз сверхпроводника, но не влияет на присутствие других посторонних фаз;

- защитная оболочка во время синтеза при температуре 940°C взаимодействует с материалом контейнера, что ведет к загрязнению конечного продукта и необходимости его очистки от них;

- получаемый продукт содержит примесные фазы и имеет сравнительно невысокие электрофизические характеристики.

Задачей изобретения является разработка способа получения высокотемпературных оксидных сверхпроводников, обеспечивающего увеличение плотности критического тока и уменьшение ширины сверхпроводящего перехода изготавливаемых из него изделий за счет введения кислотной обработки оксидов металлов.

Решение задачи обеспечивается тем, что в известном способе получения высокотемпературных оксидных сверхпроводников, включающем смешение порошков оксидов металлов, входящих в состав соединения, взятых в стехиометрическом соотношении, термообработку полученной смеси в кислородсодержащей атмосфере с последующим охлаждением и размолотом полученного продукта, согласно изобретению, полученный после размолота продукт обрабатывают водным или органическим раствором кислоты общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, где $n = 1-4$ в течение 1-90 мин, при соотношении компонентов в смеси (масс. %): продукта 0,75-20, растворителя 20-98, кислоты - 0,2-65, после чего раствор удаляют, продукт промывают инертным по отношению к последнему растворителем и высушивают.

В качестве растворителя используют метанол или этанол, или ацетон, или воду.

В созданных условиях происходит преимущественное взаимодействие кислоты с примесными фазами: оксидом бария, пероксидом бария, карбонатом бария и купратами бария, причем продукты взаимодействия переходят в раствор и удаляются из материала; это дает возможность получать продукт, практически не содержащий посторонних фаз BaO , BaO_2 , BaCO_3 и BaCuO_2 , что приводит к повышению степени монофазности продукта и, как следствие, к увеличению плотности критического тока и уменьшению ширины сверхпроводящего перехода.

Полученный эффект достигается только при строгом соблюдении условий процесса, разработанных по предлагаемому способу.

Если время контакта выйдет за пределы указанного интервала, процесс происходит неэффективно: например, при времени контакта менее 1 мин в раствор переходит только часть примесей (см. табл., образец № 2), а при времени контакта больше 90 мин происходит взаимодействие воды с продуктом с образованием новых фаз $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Y_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (см. табл., образец № 3).

Если обработку проводить при массовой доле продукта в смеси меньше 0,75%, происходят большие потери материала, выход готового продукта снижается до 20% (см. табл., образец № 4). При увеличении массовой доли продукта в смеси больше 20% процесс очистки неэффективен; например, при массовой доле продукта 21% и начальной массовой доле BaCuO_2 в продукте 2%, это содержание уменьшается всего лишь до 1,9%, т.е. 95% примесной фазы остается в продукте (см. табл., образец № 5).

Проведение процесса при содержании растворителя меньше 20% нецелесообразно из-за неэффективности; например, при

массовой доле растворителя 19% и начальной массовой доле BaCuO_2 2% происходит уменьшение ее только до 0,8%, кроме того в продукте появляются другие соединения (см. табл., образец № 6). Увеличение содержания растворителя больше массовой доли 98% (см. табл., образец № 7) и уменьшение концентрации кислоты меньше 0,2% (см. табл., образец № 8) также приводит к образованию посторонних фаз $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Y_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Новые

фазы образуются, если массовая доля кислоты в смеси больше 65% (см. табл., образец № 9). Кроме того, образец в этом случае агрегируется.

Основное требование, предъявляемое к кислотам в данном техническом решении - это отсутствие преимущественного комп-лексообразования с одним из компонентов материала, а также образование хорошо растворимых в используемом растворителе соединений. Поэтому применение минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3) нецелесообразно, т.к. они или образуют нерастворимые соединения (H_2SO_4 , H_3PO_4), или загрязняют материал продуктами химических реакций (HCl), или процесс протекает практически неконтролируемо (HNO_3).

Применение органических многоосновных кислот также невозможно, поскольку вследствие преимущественного комплексообразования происходит обеднение сверхпроводящей фазы основными компонентами; например, при применении лимонной кислоты в продукте снижается содержания меди (см. табл., образец № 10).

Использование кислоты с $n = 0$ (муравьиной) нецелесообразно из-за ее восстановительных свойств, в результате чего уменьшается содержание кислорода в продукте (см. табл., образец № 11).

В ряду кислот с $n = 1$ до $n = 4$ эффективность процесса падает, что связано с уменьшением растворимости и константе диссоциации кислот (см. табл., образцы №№ 1,12,13,14). Если при проведении процесса использовать кислоту с $n > 4$, то продукт содержит соли кислоты; например, при применении гептановой кислоты ($C_5H_{13}COOH$) в продукте наблюдается повышенное содержание углерода (см. табл., образец № 15).

Основное требование к растворителю, применяемому в данном техническом решении, состоит в том, что он должен хорошо растворять продукты взаимодействия кислоты с исследуемым материалом; примерами таких растворителей являются метанол, этанол, ацетон, вода, причем эффективность увеличивается в ряду ацетон, этанол, метанол, вода (см. табл. образцы №№ 1,16, 17. 18).

Окончательная очистка продукта от адсорбированных соединений и кислоты проводится при промывании чистым растворителем, основное требование к которому заключается в том, чтобы он не взаимодействовал с продуктом. При использовании взаимодействующего растворителя, например воды, в конечном продукте появляются новые фазы (см. табл., образец № 19). При промывке высокомолекулярными спиртами этот процесс неэффективен (см. табл., образец № 20). В качестве растворителей можно использовать ацетон и низкоатомные спирты, такие как метанол, этанол, пропанол и др. (см. табл., образцы №№ 1,21, 22),

Предлагаемый способ заключается в том, что взвешивают исходные компоненты R_2O_3 ($R = Y, La, Nd, Eu, Gd$), $BaCO_3$, CuO : (или их предшественники) в количествах, соответствующих стехиометрическому составу 1:2:3. Компоненты тщательно перемешивают, приготовленную смесь загружают в тигель, помещают в печь и прокалывают при температуре 910-960°C в течение нескольких часов в атмосфере кислорода или воздуха, затем продукт, охлаждают в печи до комнатной температуры. Полученный спек извлекают и размалывают в порошок, который обрабатывают в течение 1-90 мин водным (органическим) раствором кислоты с общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$, где n меняется от 1 до 4, причем массовые доли продукта, растворителя и кислоты составляют 0,75-20%, 20-98%, 0,2-65%, соответственно. Продукт отделяют от раствора, промывают инертным по отношению к продукту растворителем (например, ацетоном или спиртом) и высушивают при 80-460°C. Выход готового продукта составляет 85-90%. Данные о качестве образцов приведены в таблице.

Предлагаемое изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1. Для получения высокотемпературного оксидного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ используют порошки оксидов металлических компонентов реактивной квалификации, взятые в стехиометрическом соотношении атомов металлов:

Y_2O_3 - 34,28 г

BaO_2 - 102,93 г

CuO - 72,50 г.

Компоненты тщательно, смешивают. Приготовленную смесь загружают в тигель, помещают в печь, повышают температуру до 940°C и выдерживают при этой температуре в течение 5 ч в кислородсодержащей атмосфере. Затем синтезированный продукт охлаждают в печи до комнатной температуры, полученный спек черного цвета извлекают и размалывают в порошок. Полученный таким способом порошок (полупродукт) использовали во всех дальнейших опытах.

20 г полупродукта помещают в стеклянный стакан емкостью 200 мл, добавляют раствор, содержащий 2,8 г уксусной кислоты в 140 г воды (массовые доли продукта, растворителя и кислоты 12,3%, 86% и 1,7% соответственно), смесь перемешивают в течение 10 мин, переносят на стеклянный фильтр пор.40, удаляют под вакуумом раствор, остаток на фильтре промывают 50-75 мл ацетона реактивной чистоты. Фильтр вместе с продуктом помещают в сушильный шкаф и выдерживают в течение 20 мин при температуре 100°C. Полученный порошок черного цвета снимают с фильтра. Выход готового продукта составляет 91 %.

Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец № 1).

Пример 2. Время обработки полупродукта 1 мин. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец № 2).

Пример 3. Время обработки полупродукта 90 мин. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец № 3).

Пример 4. Массовые доли компонентов при обработке 0,7%, 95% и 4,3% соответственно. Для этого брали 3,5 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 21,5 г уксусной кислоты в 475 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец № 4).

Пример 5. Массовые доли компонентов при обработке 21%, 70% и 9% соответственно. Для этого брали 21 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 9 г уксусной кислоты в 70 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец № 5).

Пример 6. Массовые доли компонентов при обработке 16%, 19% и 65% соответственно. Для этого брали 8 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 32,5 г уксусной кислоты в 9,5 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец № 6).

Пример 7. Массовые доли компонентов при обработке 0,75%, 99% и 0,25% соответственно. Для этого брали 0,5 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 0,5 г уксусной кислоты в 198 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 7).

Пример 8. Массовые доли компонентов при обработке 2%, 97,9% и 0,1% соответственно. Для этого брали 2 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 0,1 г уксусной кислоты в 97,9 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 8).

Пример 9. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 27% и 70% соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 70 г уксусной кислоты в 27 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 9).

Пример 10. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 92% и 5% соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 5 г лимонной кислоты в 92 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 10).

Пример 11. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 90% и 7% соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 7 г муравьиной кислоты в 90 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 11).

Пример 12. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 96% и 1 % соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1 г пропионовой кислоты в 96 г воды. Данные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 12).

Пример 13. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 96% и 1 % соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1 г бутановой кислоты в 96 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 13).

Пример 14. Массовые доли компонентов при обработке 3%, 96% и 1 % соответственно. Для этого брали 3 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1 г пентановой кислоты в 96 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 14).

Пример 15. Массовые доли компонентов при обработке 2%, 97,8% и 0,2% соответственно. Для этого брали 2 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 0,2 г гептановой кислоты в 97,8 г воды. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 15).

Пример 16. Массовые доли компонентов при обработке 12,3%, 86% и 1,7% соответственно. Для этого брали 10 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1,4 г уксусной кислоты в 70 г метанола. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 16).

Пример 17. Массовые доли компонентов при обработке 12,3%, 86% и 1,7% соответственно. Для этого брали 10 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1,4 г уксусной кислоты в 70 г этанола. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 17).

Пример 18. Массовые доли компонентов при обработке 12,3%, 96% и 1,7% соответственно. Для этого брали 10 г полупродукта, обрабатывали раствором, содержащим 1,4 г уксусной кислоты в 70 г ацетона. Остальные условия процесса получения продукта такие же, как в примере 1. Данные о качестве синтезированного продукта приведены в таблице (образец 18).

Пример 19. Окончательная промывка продукта 60 мл воды. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец 19).

Пример 20. Окончательная промывка продукта 60 мл пентанола. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец 20).

Пример 21. Окончательная промывка продукта 60 мл метанола. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец 21).

Пример 22. Окончательная промывка продукта 60 мл этанола. Остальные условия такие же, как в примере 1. Данные о качестве продукта приведены в таблице (образец 22).

Из приведенных в таблице данных следует, что предлагаемый способ по сравнению с прототипом позволяет получать материалы типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с улучшенными сверхпроводящими свойствами.

Содержание примесных фаз карбоната бария и купрата бария в образце, по способу-прототипу составляет 1,5% и 2% соответственно. В образцах же, полученных по предлагаемому способу, оно не превышает величины 0,3% для каждой фазы, а в лучших образцах этот показатель лежит за пределами чувствительности рентгенфазового анализа. В то же время содержание основной фазы "123" увеличивается и достигает величины свыше 98% против 95% в образцах, полученных по способу-прототипу.

Из данных таблицы также следует, что обработка образцов в режиме заявляемого способа не ухудшает стехиометрический индекс при кислороде.

Уменьшение содержания примесных фаз и увеличение массовой доли сверхпроводящей фазы приводит к улучшению электрофизических свойств продуктов, полученных по заявляемому способу. Все электрофизические измерения проводились после прессования полученного продукта в таблетки стандартными методами.

Обработка полупродукта в оптимальном режиме не ухудшает температуру перехода в сверхпроводящее состояние, которая для всех образцов примерно равна 94°K, но снижает величину интервала перехода до 1-1,4° против 3° в образце по способу-прототипу.

Значения плотности критического тока возросли для всех образцов, обработанных в режиме заявляемого способа, по сравнению со способом-прототипом ($I_{\text{крит}} = 190 \text{ А/мм}^2$) в среднем в 2,5, а для образцов, обработанных в наиболее оптимальных условиях - в 4 раза (см. табл., образец № 1, $I_{\text{крит}} = 790 \text{ А/мм}^2$).

Таким образом, предлагаемый способ получения сверхпроводящих материалов типа R-Ba-Cu-O имеет ряд преимуществ по сравнению с прототипом, т. к. в получаемых образцах уменьшается содержание примесных фаз и, вследствие этого уменьшается температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние и значительно увеличивается плотность критического тока.

Указанные преимущества позволяют получать высокотокковую керамику из получаемого по данному способу продукта, который соответствует по качеству требованиям, предъявляемым к сверхпроводящим материалам типа R-Ba-Cu-O.

Сравнительная характеристика сверхпроводящих образцов, полученных по предлагаемому способу и способу-прототипу

Способ получения	№№ образцов	Содержание фазы, %			Кислородный индекс	Ширина перехода T_c , °K	Плотность крит. тока I_c , A/mm ²	Выход, %	Примечания
		BaCO ₃	BaCuO ₂	123					
по способу-прототипу	—	1,5	2	95	6,93	3,0	190	—	
в режиме заявляемого способа	1	<0,1	<0,1	>98	6,94	1,0	790	91	
за пределами заявляемого способа	2	1,1	1,6	95	6,89	5,3	230	98	Обнаружены фазы Ba(OH) ₂ , Y ₂ O ₃ , CuO Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Образуются новые фазы Индекс при меди 2,73
	3	<0,1	<0,1	90	6,92	4,0	—	85	
	4	<0,1	<0,1	90	6,91	3,8	—	20	
	5	1,4	1,9	95	6,93	4,4	—	97	
	6	0,6	0,8	95	6,90	5,4	—	85	
	7	1,3	1,8	90	6,83	4,9	—	—	
	8	1,4	1,5	85	6,94	3,2	—	—	
	9	1,1	1,1	85	6,80	4,4	—	—	
	10	<0,1	<0,1	80	6,73	—	—	90	
	11	<0,1	<0,1	80	6,70	—	—	—	

Продолжение таблицы

Способ получения	№№ образцов	Содержание фазы, %			Кислородный индекс	Ширина перехода T_c , °К	Плотность крит. тока I_c , А/мм ²	Выход, %	Примечания
		BaCO ₃	BaCuO ₂	123					
в режиме заявляемого способа	12	0,2	0,1	>95	6,94	1,1	530	90	
	13	0,3	0,2	>95	6,95	1,3	505	93	
	14	0,3	0,3	>95	6,92	1,3	280	89	
за пределами заявляемого способа	15	0,4	0,3	95	6,91	2,2	195	—	
в режиме заявляемого способа	16	<0,1	<0,1	>95	6,94	1,0	515	90	
	17	<0,1	0,2	>95	6,93	1,1	490	87	
	18	0,2	0,3	>95	6,92	1,2	310	92	
за пределами заявляемого способа	19	0,2	0,4	95	6,93	2,3	170	90	Образуются новые фазы
	20	0,1	0,2	95	6,91	2,8	205	90	
в режиме заявляемого способа	21	0,2	0,2	>95	6,93	1,1	540	91	
	22	<0,1	0,2	>95	6,93	1,2	440	93	